

埼玉県秩父鉱山大黒マンガン鉱床産二酸化マンガン 鉱の鉱物組成

著者	岡田 広吉, 渡辺 斌
雑誌名	東北大学選鉱製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	19
号	2
ページ	113-125
発行年	1964-03-30
URL	http://hdl.handle.net/10097/32448

埼玉県秩父鉱山大黒マンガン鉱床産

二酸化マンガン鉱の鉱物組成

岡田 広吉* 渡辺 斌**

Mineralogical Composition of Manganese Ores from the Daikoku Manganese Deposit, Chichibu Mine, Saitama Prefecture, Japan. By Kôkichi OKADA and Akira WATANABE.

The Daikoku manganese deposit in the Chichibu mine occurs in paleozoic sedimentary rocks, and manganese ore minerals in the vein consist mainly of rhodochrosite, the so-called manganoan ankerite and manganese dioxide minerals. Only part of the manganese dioxide minerals is formed by weathering. It is considered, however, from the observation of occurrence, ore structure and mineral paragenesis that the larger part of manganese dioxide ore minerals is deposited from hydrothermal solutions. Manganese dioxide ore minerals were studied by means of microscopic observation, X-ray powder method, differential thermal and thermo-gravimetric analysis and chemical analysis. These ore minerals were composed of yokosukaite, resembling todorokite, amorphous manganese dioxide mineral and some unidentified manganese minerals. The mineralogical properties of ore minerals may be summarized as follows. Yokosukaite shows the typical characters of T. G. A. and D. T. A. curves, and its chemical formula is $(\text{Mn}^{2+}_{0.10} \text{Na}_{0.04})_{0.14} \text{Mn}^{4+}_{0.86} \text{O}_{1.69} (\text{OH})_{0.31}$. Resembling todorokite has been identified only by the X-ray pattern, which shows good agreement with Wadsley's compound, $(\text{Na}, \text{Mn}) \text{Mn}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The X-ray pattern of amorphous manganese dioxide mineral has been shown that is amorphous, chemical formula MnO_2 , D. T. A. curve has no peak, and the loss in weight is about 10% at 200 to 800°C.

(Received Nov. 29, 1963)

1. 緒 言

秩父鉱山大黒マンガン鉱床は少量の硫化鉱物、石英、方解石などを伴う脈状マンガン鉱床であって、鉱床の主体は菱マンガン鉱、アンケライト¹⁾、および数種の二酸化マンガン鉱で構成されている。これらのうち、二酸化マンガン鉱は露頭下約 300 m 附近まで連続しており、同鉱の成因を簡単に含マンガン炭酸塩鉱物の風化産物と結論するには多くの疑問が残されている。このような産状の二酸化マンガン鉱の成因と、その鉱物組成との解明は鉱床学上の問題であるばかりでなく、探査や経済性に関連しても重要な研究課題を提供しているものである。

著者らはこのような立場から研究を進め、とくに本鉱床産二酸化マンガン鉱の鉱物組成に関して興味ある結果をえた。しかし、本鉱床の成因を考察するには、なお 2, 3 の疑問が残されているが、現在の時点における研究の概要をここに報告する。

2. 秩父鉱山の地質鉱床の概要

秩父鉱山は埼玉県秩父市の西方直距約 45 km に位置し、秩父鉄道の終点三峰口駅の西北西約 28 km に当る秩父郡大滝村字中津川に事務所を置く。当鉱山は古く慶長年間に採鉱された記録も

選鉱製錬研究所報告 第 406 号

* 東北大学選鉱製錬研究所

** 日寮鉱業株式会社秩父鉱業所

1) 本文では従来の報告に従って「アンケライト」と記載するが、鉱物学的には厳格な意味を持たせない。同鉱については $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ - $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 間の平衡関係、ならびに Palache, Berman, Frondel²⁾ の定義に従った再検討を必要とする。

2) Palache, C., H. Berman and C. Frondel: Dana's System of Mineralogy. 7th ed. II (1951), 207.

残されているが、その後幾多の変遷を経て昭和12年に日窒鉱業株式会社の所有するところとなって現在に至っている。昭和38年10月の出鉱実績は、鉛精鉱:40t, 亜鉛精鉱:1,000t, 銅精鉱:220t, 粗金銀:10t, 鉄鉱:10,400t (湿式磁選精鉱:4,350t, 乾式磁選精鉱:4,050t, 直送鉱:2,000t), 硫化鉄鉱:2,470t (精鉱:2,030t, 粗硫化鉄鉱:60t, 磁硫鉄鉱:380t), マンガン鉱:360tであり、約500名の従業員を擁している。

鉱床附近の地質は主に古生層とこれを貫く火成岩からなる。古生層は石炭期後期～二畳紀前期(中津川層群石舟層～両神層)の粘板岩、砂岩、チャート、石灰岩、および輝緑凝灰岩の厚い累層で構成され、N70°W, 30～50°Nの一般走向、傾斜を有して見掛上、単斜構造をなすが、局部的には甚だしく擾乱し、また古生物学的にも極めて複雑な地質構造が予測されている。火成岩は新第三紀中新世初期の侵入と考えられる岩相変化の著しい石英閃緑岩～石英閃緑玢岩が広大な面積を占めて分布し、その外に小規模な石英斑岩、玢岩などの岩脈が見られる。

本鉱山地域内には中津、大黒、和那波、六助、道仲窪、滝上、赤岩などの鉱床が石灰岩を母岩として発達している。これら諸鉱床は大局的にいえば接触交代鉱床であるが、鉱床の生成時期、形態、鉱石鉱物の組成などから早期鉱床と後期鉱床とに大別される^{3)~7)}。早期鉱床は主に石灰岩をその地層面に沿って交代して塊状をなすものであって、鉱石鉱物は高温型の磁硫鉄鉱、黄鉄鉱などを主体としており、後期鉱床も前者と同様に石灰岩を母岩とするが、脈状、煙突状の形態を呈し、鉱石鉱物は低温型の閃亜鉛鉱、方鉛鉱、黄鉄鉱などを主とし、鉱床上部には菱マンガン鉱、アンケライト、二酸化マンガン鉱などを胚胎している。すなわち、本鉱床の生成温度は下部から上部に向けて急激に低下し、それに伴って鉱床の形態、鉱石鉱物の組成も変化しており、接触交代期から熱水期までの鉱化作用が存在したと認められる。鉱床に接する諸岩石、なかでも石灰岩は顕著なスカルン化、電気石化、緑簾石化、炭酸塩化、珪化、黄鉄鉱化の諸作用を蒙り、また石英閃緑岩自体もその周辺部にスカルンを生じている。

このように複雑な鉱床であることから、産出する鉱物の種類も多く、現在までに90余種が明らかにされており、また本鉱山産柘榴石、黄鉄鉱、磁硫鉄鉱、閃亜鉛鉱などの鉱物学的、物性論的、あるいは鉱床生成温度に関する多くの研究が行なわれている。

3. 二酸化マンガン鉱の産状

熱水期の末期に生成したと思われる脈状マンガン鉱床は赤岩と大黒の両鉱床の上部に賦存しているが、本文では産状がよく観察される大黒マンガン鉱床について述べる。

大黒マンガン鉱床の断面を模式的に示したのが第1図である。すなわち、マンガン鉱床は石灰岩を母岩として脈状をなすものであって、脈巾は1～8mの間で膨縮し、鉱床の主体は菱マンガン鉱、アンケライト、二酸化マンガン鉱で構成され、脈石として少量の硫化鉱物、石英、方解石などを随伴している。本鉱床の下部は閃亜鉛鉱、方鉛鉱、黄鉄鉱などを主体とする脈状硫化鉱床(大黒鉱床)に移行すると推定されているが、現状においては両者の関係は十分に把握されていない。しかし、硫化鉱物と石英はマンガン鉱床中の晶洞に微細な結晶として簇生し、あるいは鉱染状をなし、またマンガン鉱床を切る南北性の微細網状脈として認められ、とくにこれらの微細網状脈は菱マンガン鉱やアンケライトから二酸化マンガン鉱までを追跡することができるので、前記マンガン鉱物の生成期よりさらに後期の鉱化作用が存在したことを表現している。

3) 浅野勝三：鉱山地質，4 (1954)，111.

4) 浅野勝三，金田光弘：鉱床と地質構造(日本鉱業会技術双書，第13輯)．3 (1958)，1.

5) 宮沢俊弥：藤本治義教授還暦記念論文集，(1958)，467.

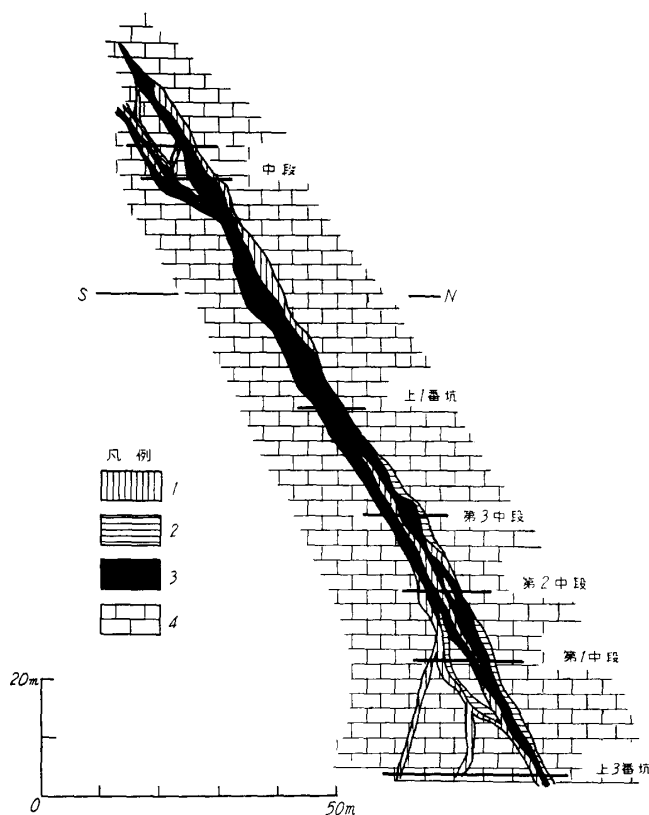
6) 安倍 亮，浅野勝三，金田光弘：鉱山地質，11 (1961)，32.

7) 金田光弘，渡辺 斌，探査関係者：鉱山地質，11 (1961)，481.

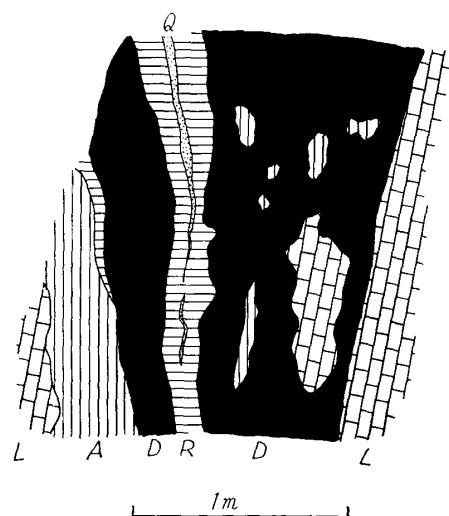
第1図で明らかなように、マンガン鉱物の中でもアンケライトは最も母岩の石灰岩に近接して賦存していることが多く、菱マンガン鉱はアンケライトに接してその内側に、あるいはしばしば石灰岩に直接して産し、二酸化マンガン鉱は脈巾一杯を占め、また脈の中心部に賦存する傾向がある。アンケライトと菱マンガン鉱は複雑な境界をもって漸移するが、二酸化マンガン鉱と前2者の境界は一般に明瞭である。鉱体中には二酸化マンガン鉱中に小塊状の菱マンガン鉱やアンケライトを包含していることもある(第2図)が、この場合でも二酸化マンガン鉱と接する各々の鉱物との境界はおおよそ直線的で単純である。しかし、方解石と二酸化マンガン鉱が接する場合には両鉱の境界がやや不明瞭になる。

二酸化マンガン鉱と菱マンガン鉱および方解石との透過顕微鏡下の関係を写真1に掲げた。菱マンガン鉱と二酸化マンガン鉱は多くの場合、直線的な境界で接し、一方が他方を交代しているような関係を認め難い。両鉱の境界にはしばしば写真1—Aのごとき石英が存在することもあるが、かような石英は同Bのような二酸化マンガン鉱を網状に貫く石英と同様な成因をもつと考えられる。しかし、時には二酸化マンガン鉱と菱マンガン鉱や方解石との境界附近に写真1—C,Dに掲げたような複雑な関係も存在するが、量的には少く、この境界附近だけをもって生成の前後関係を決定することは困難である。

二酸化マンガン鉱は4で述べるように数種類の鉱物で構成され、それらは何れも結晶形を有しないが、各々の肉眼的特徴から坑内においても区別することができる。鉱床内部における二酸化マンガン鉱は一般的に、塊状をなす場合、種類を異にする二酸化マンガン鉱が両側に平行する縞状構造をなす場合、1鉱物か他鉱物中に種々の規模のレンズ状体として夾有される場合、あるいは晶洞を有する葡萄状、腎臓状、魚卵状、皮殻状などの構造を呈する場合などと区々である。とくに母岩の石灰岩に接する菱マンガン鉱、アンケライト附近では方解石と2, 3種の二酸化マンガン鉱からなる縞状構造が顕著に発達する。また、局部的ではあるが二酸化マンガン鉱中の各種の構造面に沿って泥状～粉状の褐鉄鉱およびビンドハイム鉱が沈



第1図 秩父鉱山大黒マンガン鉱床の模式断面図
1: 菱マンガン鉱 2: アンケライト
3: 二酸化マンガン鉱 4: 石灰岩



第2図 二酸化マンガン鉱の産状
(上1番坑中段、断面)
A: アンケライト R: 菱マンガン鉱
D: 二酸化マンガン鉱 Q: 石英
L: 石灰岩

積しており、鉱床内の一部に地下水の影響を認めることができる。

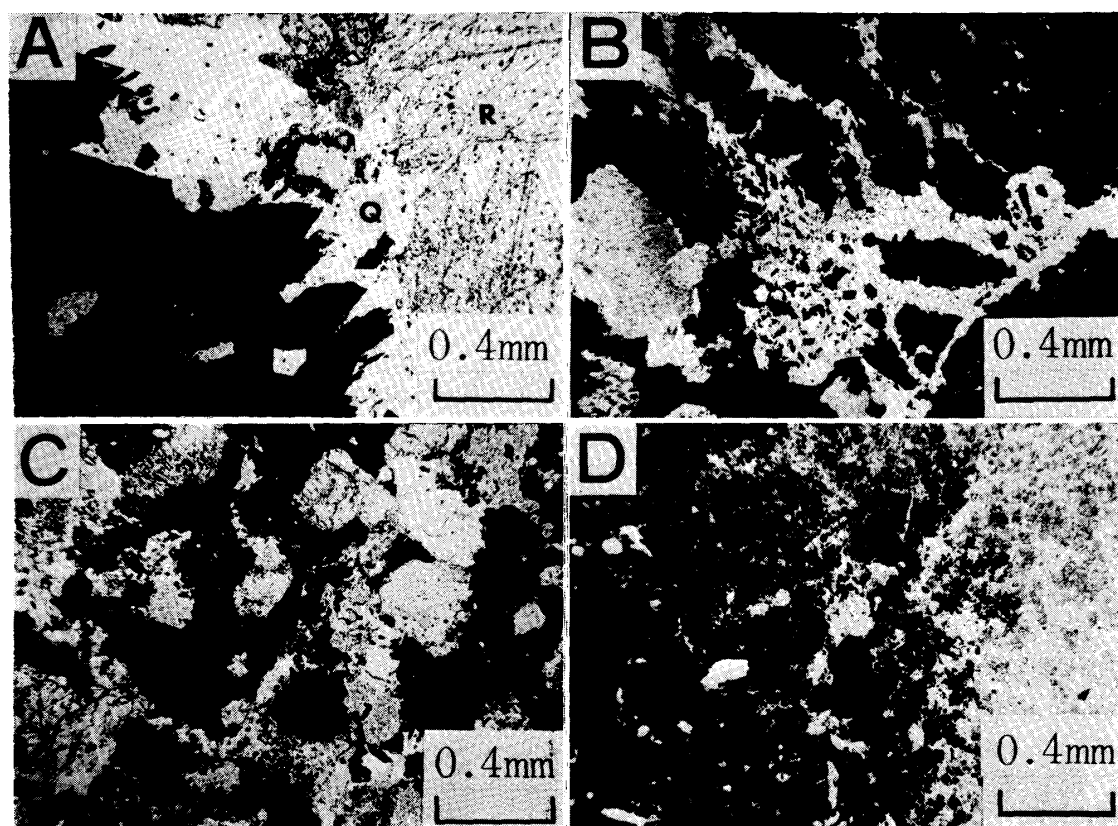


写真1 マンガン鉱の透過顕微鏡写真（開放ニコル）

黒色部は二酸化マンガン鉱，写真1-A R：菱マンガン鉱，Q：石英，写真1-B 白色部は石英，写真1-C 白色部の殆ど全てが菱マンガン鉱，一部は石英，写真1-D 白色部は方解石

なお、本文では露頭附近の二酸化マンガン鉱については述べないが、露頭近傍の二酸化マンガン鉱には上記の二酸化マンガン鉱のほかに含マンガン炭酸塩鉱物の風化産物までが含まれるので、単純な鉱物組成でないことが予想される。

4. 二酸化マンガン鉱の鉱物組成

大黒マンガン鉱床に産出するマンガン鉱物はアンケライト、菱マンガン鉱、および二酸化マンガン鉱であり、このうちアンケライトについては宮沢俊弥⁵⁾の詳細なる研究があるので本文では省略する。二酸化マンガン鉱は現在までに横須賀石、轟石類似の鉱物、および非晶質二酸化マンガン鉱が明らかにされた。

以下に述べるX線廻折、示差熱分析、加熱重量変化などの測定を行った実験条件は次の通りである。X線廻折は、使用波長：Fek α ，フィルター：Mn，電圧：30 kV，電流：10 mA，時定数：4，計数率：4，スリット：1°，1°，0.4mm，走査速度：2°/min，チャート速度：2 cm/min，示差熱天秤は雰囲気：空气中，試料の重量：600mg，試料の粒度：-200mesh，熱電対：クロメル-アルメル，感度： $\pm 250\mu\text{V}$ ， $\pm 250\text{mg}$ ，温度上昇率：10°C/min である。

A. 菱マンガン鉱

淡桃色，粗粒または塊状を呈し，顕微鏡下では0.8 mm位の結晶が等粒状組織をなす。上1番坑中段産の粗粒な菱マンガン鉱のX線廻折線は第1表に掲げたごとくであって，この面間距離の値はA. S. T. M. カード所載の菱マンガン鉱よりやや大きい。菱マンガン鉱の面間距離は Mn

$\text{CO}_3 - \text{CaCO}_3$ が完全固溶系をなすかどうかは別にしても, MnCO_3 成分附近では CaCO_3 成分の増加ではほぼ直線的に大きくなることが知られている. したがって, X線廻折線の面間距離から本鉱には相当量の CaCO_3 分子を含んでいることが推定される. 同試料の化学分析結果は第2表に示した. この分析値から分子比を求めると, $\text{MnCO}_3 : \text{CaCO}_3 : \text{MgCO}_3 : \text{FeCO}_3 = 89.31 : 6.15 : 1.49 : 3.05$ が得られ, 化学式は



となり, いま述べた推定の妥当性が立証される.

示差熱分析および加熱減量曲線は第3図のごとくである. すなわち, $500 \sim 700^\circ\text{C}$ に吸熱ピークと減量, 800°C 附近に緩慢な発熱ピークが存在し, 前者は $\text{MnCO}_3 \rightarrow \text{MnO} + \text{CO}_2$, 後者は $3\text{MnO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{CO}$ の反応であると説明されるが, 本鉱の示差熱分析曲線の発熱ピークはこれまで報告された菱マンガン鉱のそれに比して緩慢である. これは, 本実験装置の試料保持器に蓋がないために $\text{MnCO}_3 \rightarrow \text{MnO} + \text{CO}_2$ 後の CO_2 がいち早く逸出し, ついで MnO は $3\text{MnO} + \text{O}$ の過程を経

第1表 菱マンガン鉱のX線廻折線

秩父鉱山産		A.S.T.M. 7-268	
$d(\text{\AA})$	I	$d(\text{\AA})$	I
3.68	5	3.60	35
* 3.35	11		
3.16	4		
2.863	100	2.84	100
2.422	5	2.39	20
2.180	7	2.172	27
2.009	4	2.00	23
1.838	2	1.829	12
1.781	12	1.770	30
1.774	9	1.763	33
		1.556	1
1.540	3	1.533	13
		1.452	1
1.429	3	1.423	< 1

* 石英

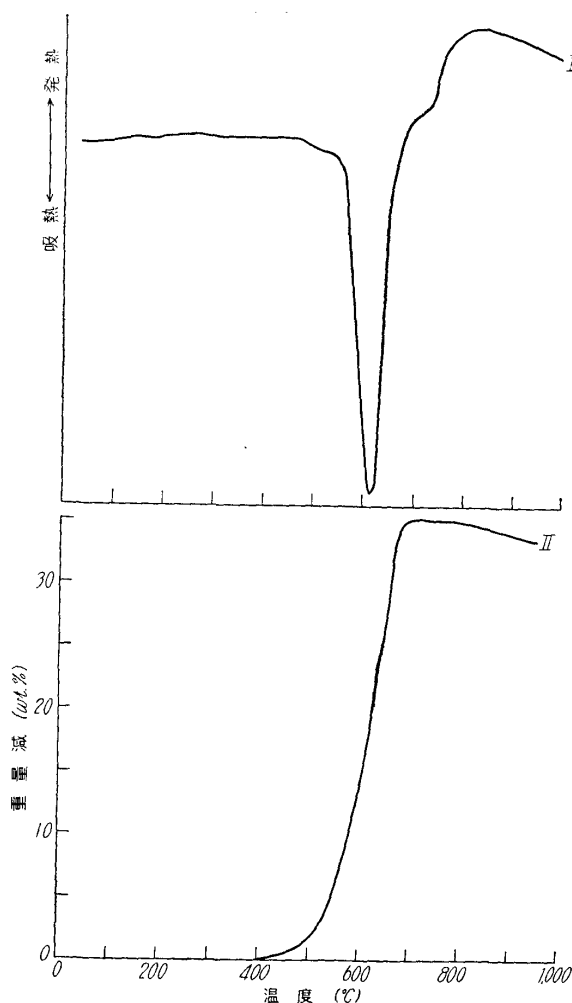
第2表 秩父鉱山大黒マンガン鉱床産マンガン鉱物の化学分析値

成分	化学分析値 (wt. %)				
	菱マンガン鉱	横須賀石	非晶質 : 酸化マンガン鉱		
			(1)	(8)	(7)
MnO_2		79.80	72.03	69.35	65.35
MnO	54.71	7.95	1.18	1.38	2.17
PbO		0.60			
BaO		0.10	0.11	0.24	0.13
CaO	2.98	0.14	4.85	4.51	4.64
MgO	0.52	0.16	0.44	0.26	0.36
FeO	1.89				
Fe_2O_3		2.77	2.41	6.35	6.96
Al_2O_3	0.04	0.03	0.14	0.08	0.05
Na_2O		1.30	1.18	1.13	1.15
K_2O		0.26	0.38	0.35	0.26
CO_2	37.54				
$\text{H}_2\text{O}(+)$		2.99	5.69	6.28	6.08
$\text{H}_2\text{O}(-)$		3.29	5.98	7.01	10.19
SiO_2	2.44	0.30	5.58	2.85	2.61
合計	100.12	99.69	99.97	99.79	99.95
MnCO_3	88.65		1.93	2.22	3.49
CaCO_3	5.32		8.66	8.05	8.28
MgCO_3	1.09		0.92	0.54	0.63
FeCO_3	3.05				
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$			2.68	5.56	5.29

分析者: 谷川勝俊

て Mn_3O_4 へ移行したと考えられることや, 試料の充填方法などによるものであって, 菱マンガ

ン鉱の本質が異なることに起因するものではない。



第3図 菱マンガン鉱の示差熱および加熱減量曲線
I : 示差熱分析曲線 II : 加熱減量曲線

第3表 横須賀石のX線廻折線

秩父鉱山 (3)		岩崎鉱山 ⁹⁾	
<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>
3.9	6 (<i>d</i>)	3.99	m(<i>b, d</i>)
		2.74	vw
		2.57	vw
2.44	10	2.44	m
		2.35	w
		2.13	s
2.15	8	1.63	s (<i>b, d</i>)
1.66	6 (<i>b</i>)	1.49	vw
		1.43	w
		1.37	vw

はX線廻折線, 示差熱および加熱減量曲線, 化学組成の何れからとも極めて典型的な試料であるこ

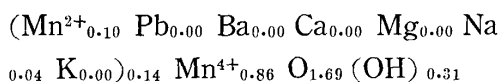
宮沢俊弥⁵⁾は本鉱床のアンケライト, 菱マンガン鉱, 方解石中のMn成分が鉱床の下部から上部に向けて増加することに注目している. したがって, 上記の菱マンガン鉱は本鉱床の中でも上1番坑中段の位置における同鉱の化学成分を示すことになる. また, この化学成分を本邦の第三紀層を母岩とする鉱床中に産出する菱マンガン鉱の化学成分⁸⁾に比較するならば, 一般的特性の中に含まれる.

B. 横須賀石

本鉱は一般的に葡萄状, 腎臓状, 魚卵状, 皮殻状などの構造を呈し, 時には他の二酸化マンガン鉱と共に縞状構造をなす. 種々の構造をなす本鉱には小晶洞を有し, それらには微粒の硫化鉱物, 石英などが簇生しており, また塊状横須賀石を貫く硫化鉱物, 石英の微細網状脈も見られる. 本鉱床に産出する横須賀石は灰黒色~黒色, 条痕色は褐黒色, 破面は貝殻状断口を示して亜金属光沢, 本鉱床中の他の二酸化マンガン鉱とは色のほかに, 著るしく堅硬である点で区別される.

上1番坑産横須賀石のX線廻折線は第4図および第3表に示すごとくであって, 本鉱は筆者の1人 (K. O)⁹⁾が報告した青森県岩崎鉱山産横須賀石のそれによく一致している. 示差熱分析および加熱減量曲線は第5図であり, 両曲線には横須賀石の特徴が示されている. すなわち, 350°Cを中心とする丘陵状発熱ピークは γ -MnO₂から β -MnO₂への転移であり, 590°Cと950°Cの吸熱ピークは加熱減量曲線に示されたようにMnO₂からMn₂O₃, Mn₃O₄への2段の脱酸素反応である.

本鉱の化学分析結果は第2表に掲げた. この分析値からZwicker, Groeneveld, Jaffe¹⁰⁾に従って化学式を求めると次式になる.



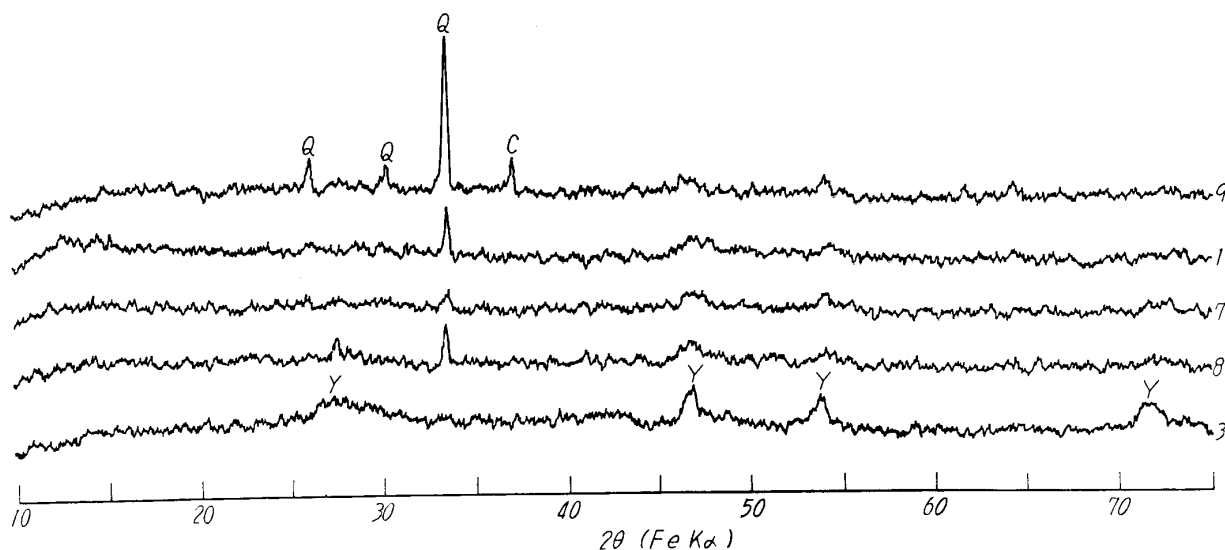
これらの結果によって, 本鉱床産横須賀石

8) 南部松夫, 岡田広吉, 北村 強: 本邦産菱マンガン鉱の化学組成, (1963), 未発表.

9) 岡田広吉: 岩鉱, 43 (1959), 229.

10) Zwicker, W. K., W. O. J. Groeneveld and H. W. Jaffe: Am. Mineral. 47 (1962), 246.

とを知ることができる。本邦において、横須賀石はやや普遍的に産出する二酸化マンガンの1



第4図 二酸化マンガンのX線廻折図形

(3) : 横須賀石 (9),(1),(7),(8) : 非晶質二酸化マンガンの Y : 横須賀石 C : 方解石 Q : 石英

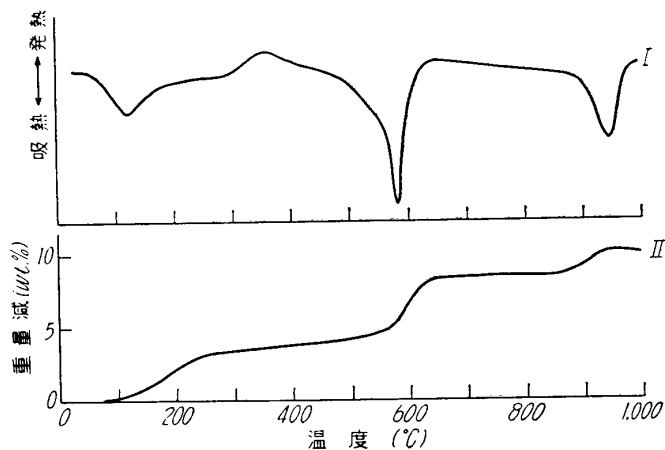
種であるが、普通には他の二酸化マンガンの複雑に共生し、本鉱のような横須賀石はむしろ稀産に属する。

C. 轟石類似の鉱物

本鉱床全般に亘って、チョコレート色、塊状、硬度2以下のマンガン鉱物が賦存している。この鉱物は他の二酸化マンガンの方解石と細い縞状構造を呈することが多いため、現場では「縞状マンガン」と名付け、他の二酸化マンガンのと区別している。チョコレート色、塊状の本鉱が本文で述べる「轟石類似の鉱物」であって、同鉱はとくに上3番坑第3中段附近に濃集する傾向がある。

上3番坑第3中段における縞状マンガンの産状を模式的に示したのが第6図である。この附近では鉱脈の大部分がD.で述べる非晶質二酸化マンガンの構成されるが、しばしば母岩の

石灰岩に接してアンケライトが分布し、非晶質二酸化マンガンのとアンケライトの間に脈石が約1mの縞状マンガンが賦存していることが多い。同鉱の縞状構造の層理は局部的な変化に富むが、ほぼアンケライトや非晶質二酸化マンガンのとの境界に平行し、また縞状マンガンと他鉱物との境界は比較的鮮明であり、縞状マンガンの末端はアンケライトと非晶質二酸化マンガンのとの間に尖滅している。縞状マンガンの研磨断面を写真2に掲げた。すなわち、同鉱はチョコレート色の轟石類似の鉱物と、方解石と轟石類似の鉱物との微細な混合からなる帯褐色白色部とが互層し、全体的に縞状構造を呈しているものである。轟石類似の鉱物の部分は厚さが2~5mmであるが、時には轟石類似の鉱物と方解石の量が相半して塊状をなし、あるいは轟石類似の

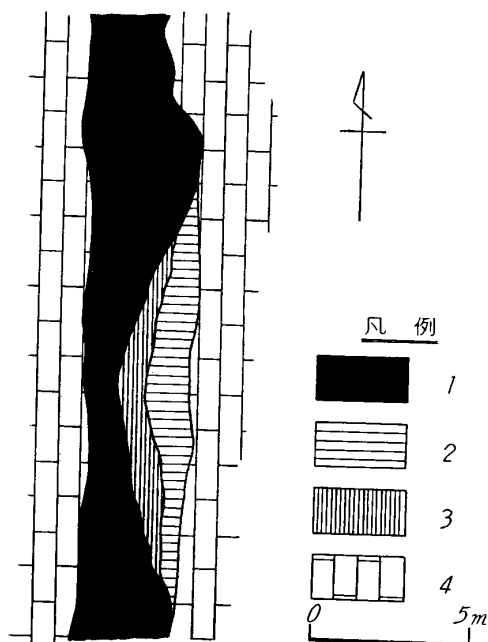


第5図 横須賀石の示差熱分析および加熱減量曲線

I : 示差熱分析曲線 II : 加熱減量曲線

鉱物だけが数 cm の厚さを有することもある。

本鉱は非常に軟いので、反射顕微鏡観察に用いる程度の研磨面に仕上げるのが困難である。



第6図 縞状マンガングの産状
(上3番坑第3中段、平面図)

1: 二酸化マンガング 2: アンケライト
3: 縞状マンガング 4: 石灰岩

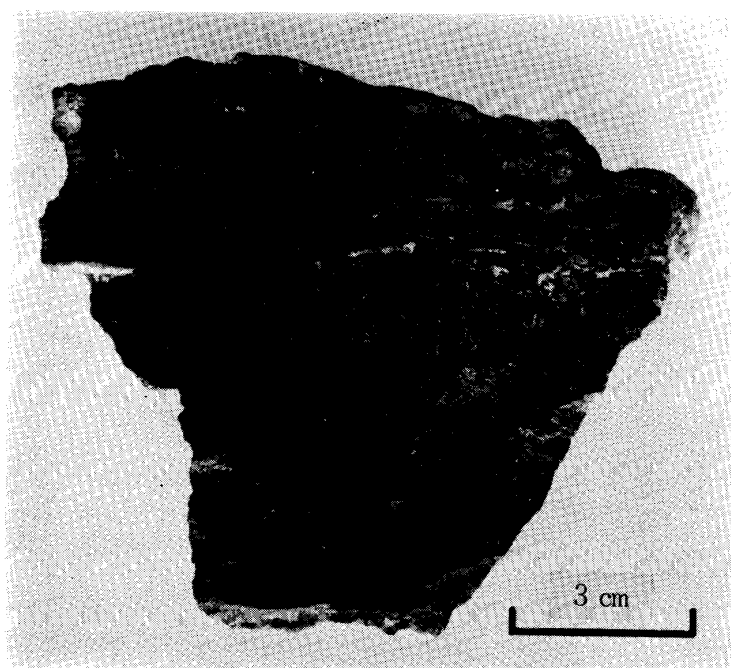


写真2 縞状マンガングの研磨断面
灰黒色は轟石類似の鉱物

透過顕微鏡下では半透明～不透明であり、微細な方解石と緻密に共生している。個々の粒子の轟石類似の鉱物は写真3のごとく、長辺が 5μ 以下の針状、細管状の外形を有し、それらが筈状、放射状、菊花状、杉葉状などの集合体を形成していることが多い。本鉱のX線廻折線は第4表と第7図に示す。第7図は $2\theta:40^\circ$ 以下、第4表は主なる不純物の方解石を除いたものであり、また同表には比較のために $(\text{Na,Mn})\text{Mn}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{11)}$ 、リシオフォル鉱¹²⁾、轟石¹³⁾のX線廻折線を併記した((004)以下のX線廻折線は省略)。第7図において、方解石のピークを除いた他のX線廻折線は何れも極めて明瞭、かつ鮮鋭である。リシオフォル鉱と轟石のX線廻折線は(001), (002)などの底面反射が $(\text{Na,Mn})\text{Mn}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に類似の相対強度を有するが、面間距離は前2者が後者より遙かに小さく、本鉱のX線廻折線は $(\text{Na,Mn})\text{Mn}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に殆ど一致する。なお、本鉱中の方解石の $d_{(211)}$ は 3.04\AA であり、A. S. T. M. カードの CaCO_3 には近い。示差熱分析曲線は

第8図である。本図のうち、 920°C の吸熱ピークは肉眼的、X線の、ならびに顕微鏡下で存在が明らかな方解石の熱解離に基づくものであり、 120°C を中心とする吸熱ピークは附着水の離脱に起因する。これらの吸熱ピークを除くならば、本鉱の示差熱分析曲線には 250°C に鮮明な、 660°C にやや微小な2つの吸熱ピークが存在することになる。轟石とリシオフォル鉱の示差熱分析曲線は前者が 650°C 附近に¹⁴⁾、後者が 500°C 附近に¹⁵⁾それぞれ特徴的な吸熱ピークを有する。本鉱の 660°C の微小な吸熱ピークは轟石に類似しないわけでもない。

本鉱のX線廻折線は $(\text{Na,Mn})\text{Mn}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に殆ど一致し、また一面においては (Na,Mn)

11) Wadsley, A. D. : J. Am. Chem. Soc. **72** (1950), 1781 : Am. Mineral. **35** (1950), 485.

12) Wadsley, A. D. : Acta Cryst. **5** (1953), 676.

13) Straczek, J. A., A. Horen, M. Ross and C. M. Warshaw : Am. Mineral. **45** (1960), 1174.

14) 岡田広吉 : 岩鉱, **45** (1961), 49.

15) 南部松夫, 岡田広吉 : 岩鉱, **49** (1963), 171.

$\text{Mn}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と轟石の化学式がほぼ等しいにもかかわらず、前者は天然に未だ発見されていない

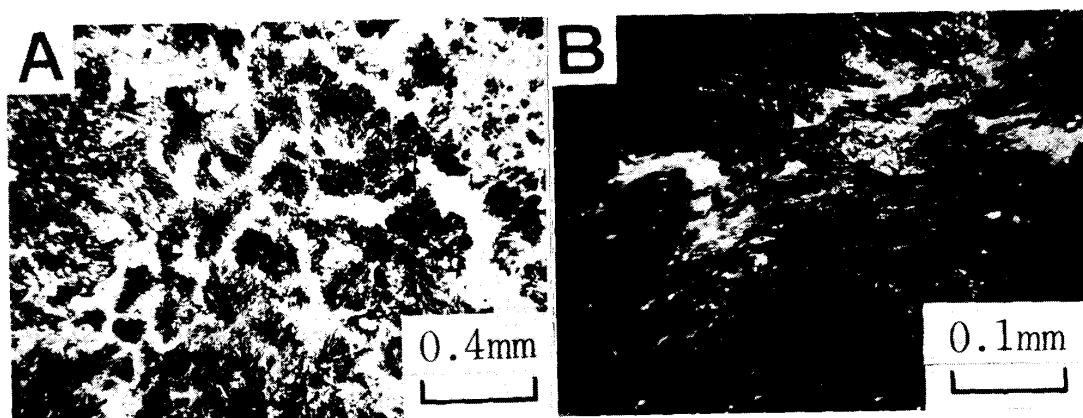


写真3 綿状マンガン鉱の透過顕微鏡写真（開放ニコル）
黒色：轟石類似の鉱物 白色：方解石

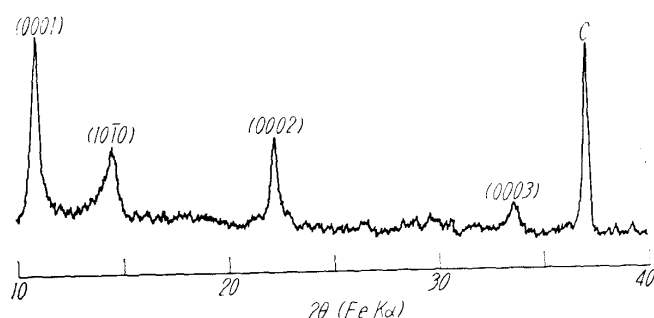
第4表 轟石類似の鉱物のX線廻折線

轟石類似の鉱物					リシオフォル鉱 ¹²⁾		轟石 ¹³⁾				
$(\text{Na}, \text{Mn}) \text{Mn}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{11)}$											
$d(\text{\AA})$	I	$d(\text{\AA})$	I	h k l	$d(\text{\AA})$	I	$d(\text{\AA})$	I	h	k	l
10.18	100	10.0	s	0 0 0 1	9.45	m	9.6	s	0	0	1
7.50	43	7.28	w	1 0 $\bar{1}$ 0							
5.04	49	5.06	m	0 0 0 2	4.70	s	4.77	s	0	0	2
		4.76	w(d)								
		3.47	w(d)	2 0 $\bar{2}$ 1							
3.37	12	3.372	w	0 0 0 3	3.123	mw	3.19	w	0	0	3
							3.11~2.95	band	{ 301, 103		
							2.7	band	{ 110, 011		
							2.448	m	{ 302, 203		
							2.398	s	{ 210, 012		
2.51	2	2.50	w(d)	0 0 0 4	2.385	mw			{ 400		
									004, 211		

い。この故から筆者らは本鉱に対し「轟石類似の鉱物」と仮称する。しかし、現段階においては本鉱のX線廻折線が $(\text{Na}, \text{Mn}) \text{Mn}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に殆ど一致することだけを根拠に置いているに過ぎないので、本鉱の鉱物学的諸性質の解明は今後の研究課題として残され、同時に $(\text{Na}, \text{Mn}) \text{Mn}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と轟石・リシオフォル鉱系鉱物との結晶化学的相異点も明確にする必要が生じた。

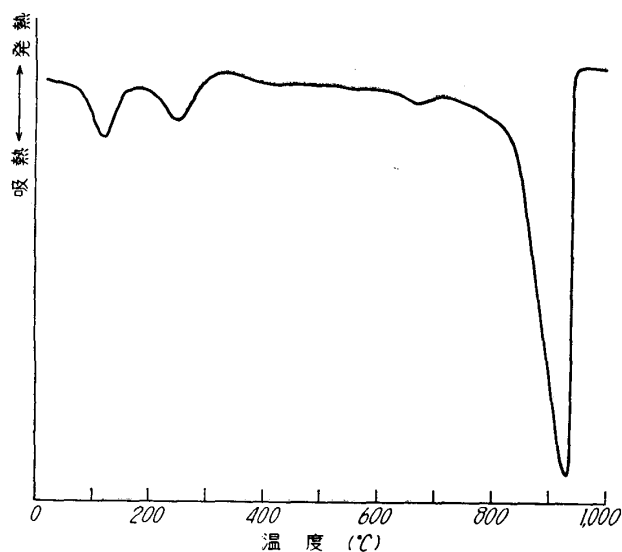
D. 非晶質二酸化マンガン鉱

大黒マンガン鉱床の主体をなす二酸化マンガン鉱は黒色、塊状を呈し、一見普通の二酸化マンガン鉱であるが、非晶質二酸化マンガン鉱を主としていることが明らかにされた。本鉱は本鉱床産二酸化マンガン鉱の大部分を占め、一般に他のマンガン鉱物と明瞭な境界で接し、またそれらと共に綿状構造をなすことも多い。



第7図 轟石類似の鉱物のX線廻折図形
C：方解石，指数は Wadsley¹¹⁾ による

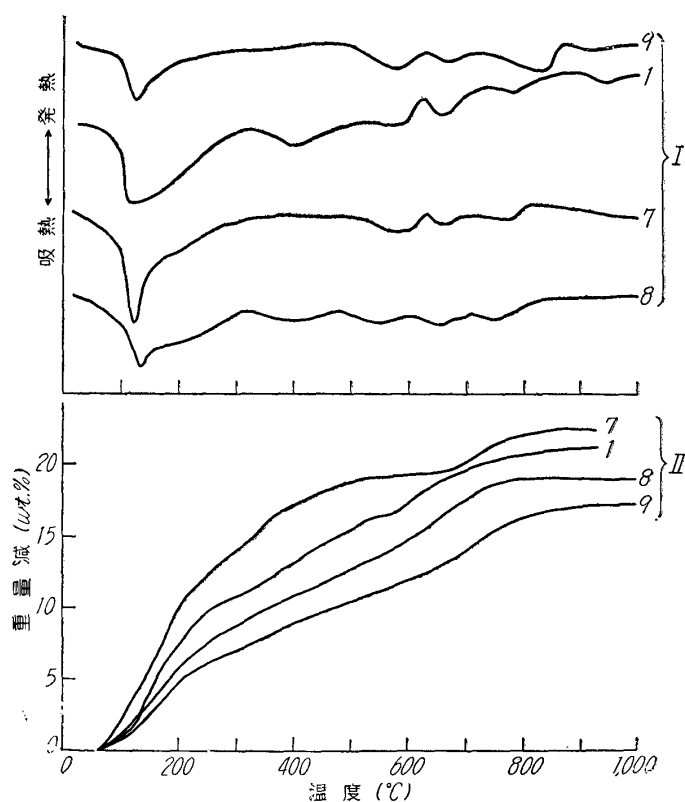
上1番坑に産出した本鉱のX線廻折線, 示差熱および加熱減量曲線は第4および9図に示す。すなわち, X線廻折線には強度の差こそあれ石英のピークが明瞭であり, 強度を減じ拡散はして



第8図 轟石類似の鉱物の示差熱分析曲線

いるが横須賀石のピークも認められる。加熱減量曲線では附着水の離脱後の約200°Cから700~800°Cに亘って約10%の連続的な減量を示し, この間に横須賀石による段階的な減量がない。示差熱分析曲線では附着水に基づくピークを除くと, 微小ではあるが550~600°C, 650~700°Cに共通の吸熱ピークが存在する。本鉱の化学分析値は第3表に示す。ここで本鉱の化学式を導くに当り, 予め不純物を除外せねばならない。

まず, X線廻折線に明瞭な石英は写真1のような状態で存在するものと考えられ, これは化学分析値の SiO_2 として除



第9図 非晶質二酸化マンガンの示差熱分析および加熱減量曲線

I : 示差熱分析曲線 II : 加熱減量曲線

ける。しかし, 示差熱分析曲線では横須賀石を特徴づける600°C附近の吸熱ピークが存在するが, 950°C附近の吸熱ピークは, (1)を除いて欠けている。

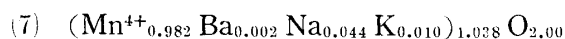
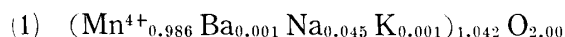
650~700°Cの吸熱ピークはこの温度附近に吸熱ピークを有する菱マンガん鉱, 轟石の何れかによるものであろうが, 本鉱中の横須賀石の存在と二酸化マンガん鉱中に共生する可能性の強い菱マンガん鉱との関係から, 菱マンガん鉱によるものと思われる。

すなわち, 650°C附近の横須賀石後の Mn_2O_3 とこの温度附近において起こる菱マンガん鉱の熱解離 ($\text{MnCO}_3 \rightarrow \text{MnO} + \text{CO}_2$) が互に関与して Mn_3O_4 を生成したと考えるのである。パイロロールス鉱と菱マンガん鉱が共生する試料において, このような反応が起る事実を著者ら¹⁶⁾はすでに報告している。したがって, 650~700°Cの吸熱ピークは菱マンガん鉱に起因し, この反応で横須賀石後の Mn_2O_3 は Mn_3O_4 とな

り, このために横須賀石による約900°Cの吸熱ピークが消滅したと解することができよう。

300°C 附近の吸熱ピークは化学分析値に示された Fe_2O_3 と $\text{H}_2\text{O}(+)$ からなる褐鉄鉱の赤鉄鉱化によるものである。

不純物については上記の点を考慮し、化学分析値を再び検討すると次のごとくになる。すなわち、 Fe_2O_3 は褐鉄鉱 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、 SiO_2 、 Al_2O_3 は定法に従って除外し、 MnO 、 CaO 、 MgO は何れも MnCO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 を構成すると仮定して計算するならば、化学分析値の $\text{H}_2\text{O}(+)+\text{CO}_2$ がほぼ充當され、それぞれの重量比は第3表下欄に示すようになる。ここで、 $0 = 2.00$ とし化学式を導くと次式になり、何れも MnO_2 にほぼ近い化学組成を有する。



本鉱には鉱物組成が明らかな少量の不純物を混入している。しかし、その主体は MnO_2 にほぼ一致する化学組成を有し、X 線的に非晶質な鉱物であり、また同鉱は示差熱分析曲線にピークがなく、加熱減量曲線では約 800°C までに約 10% の連続的な減量を示す特徴がある。本鉱の連続的な減量は横須賀石の脱酸素反応、菱マンガン鉱の熱解離、褐鉄鉱の赤鉄鉱化などによることもあろうが、その原因の主なるものは非晶質二酸化マンガン鉱の結晶化に伴う緩慢なる還元作用の結果であろうと考えられる。なお、化学分析値から横須賀石を除外することはできないが、同鉱の混入は量的に僅少と目され、かつ非晶質二酸化マンガン鉱の化学組成に重大なる影響を与えない。(7)の化学分析値で得られた褐鉄鉱は示差熱分析曲線に表現されていないが、これは非晶質状態の褐鉄鉱であろう。著者らは^{17,18)} 示差熱分析曲線に吸熱ピークを示さない二酸化マンガン鉱として、すでにバーネス鉱を報告している。しかし、バーネス鉱は結晶度が悪いとはいえ X 線的に同定することができ、かつ約 600°C までにはほぼ恒量となるので、これらの点が本鉱とは異なる。附着水の離脱に引続いて連続的な減量を行うのはクリプトメレーン鉱でも同様であるが^{19,20)}、本鉱は非晶質であること、ならびに示差熱分析曲線によってクリプトメレーン鉱²¹⁾とも区別される。ペンウィス鉱とは明らかに物理・化学性を異にする。

大黒マンガン鉱床を構成する主なるマンガン鉱物は上述のごとくであるが、二酸化マンガン鉱についてはさらに研究を要するものも 1, 2 あることを附記しておく。

5. 2, 3 の考察

著者ら²²⁾は古期岩を母岩とするマンガン鉱床に起源をもち、かつ風化作用で生成した二酸化マンガン鉱鉱床を鉱床の位置と形態に基準を置いて、残留、裂隙充填、転石、および溢流の 4 型に分類したが、菱マンガン鉱脈から風化作用で生成した二酸化マンガン鉱鉱床にも、この分類方法が適応し得ることは当然である。上記の分類範疇に包含される二酸化マンガン鉱鉱床の形成には、原鉱物から一旦含マンガン水溶液の過程を辿ることが普通である。これに対して、既存のマンガン鉱床が熱水変質作用を受けて二酸化マンガン鉱鉱床に変化した例も知られており、吉村豊文²³⁾はその産状と生成時期とによって五百井と河津の 2 鉱床型に分類している。

上述のように、秩父鉱山大黒マンガン鉱床における二酸化マンガン鉱の主体は産状、鉱石の構造と組織、および共生関係などから、少くともアンケライト、菱マンガン鉱より遅く、硫化鉱物

17) 岡田広吉：岩鉱，46 (1960)，48.

18) 南部松夫，岡田広吉，谷田勝俊，五十嵐俊雄：選研集，18 (1962)，159.

19) 可児弘一，田中 豊：電試集，2 (1938)，291. 電化，7 (1939)，7.

20) Hariya, Y.: J. Fac. Sci. Hokkaido Univ. Ser. IV, 10 (1961)，641.

21) 岡田広吉：岩鉱，44 (1960)，23.

22) 南部松夫，岡田広吉：鉱山地質，12 (1962)，44.

23) 吉村豊文：日本のマンガン鉱床，マンガ研究会。(1952)，44.

や石英などよりはさきんじて生成されたことが明らかである。しかし、写真1-C, Dのような場合には果して初生的な溶液による交代作用に起因するものか、または地下水などによる二次的作用に原因をもつものかの判断を俄に下し得ない。菱マンガン鉱が熱水作用を受けて二酸化マンガン鉱を生成する可能性は Trengove²⁴⁾の実験結果から明らかであり、風化作用で同様の結果をもたらすことも周知の通りである。葡萄状、腎臓状、魚卵状、皮殻状などの鉱石構造は堆積鉱床、熱水性鉱床産鉱石に普通な構造であるので、鉱石構造からその成因を求めることは簡単ではないが、本鉱床ではそれらの鉱石構造を有する晶洞中に硫化鉱物、石英などを晶出させているので、この構造は比較的低温の熱水溶液から直接的に形成されたと解すべきであろう。

本鉱床における二酸化マンガン鉱は塊状をなすものが相当量を占める。このような産状と顕微鏡下の性質では二酸化マンガン鉱が初生的、二次的の何れに成因を有するかの決定はできないが、総合的にはこれらを網状脈として貫く硫化鉱物や石英よりさきに生成したと思われ、かつこのような鉱石から葡萄状、魚卵状、皮殻状をなす部分まで連続的にあり、数種の二酸化マンガン鉱が方解石と共に両嚢に平行する縞状構造をなすものもしばしば見られるので、少なくとも二酸化マンガン鉱の大部分が熱水溶液から初生的に生成したと考える方が妥当である。しかし、非晶質二酸化マンガン鉱の裂目や空隙の中には、明らかに二次的生成に係ると思われる褐鉄鉱やビンドハイム鉱を包有している場合もあるので、非晶質二酸化マンガン鉱の1部が風化作用による二次的鉱物である可能性もある。

吉村豊文は菱マンガン鉱を主要構成鉱物とする鉱脈を稲倉石型、アンケライト鉱脈を山都型、二酸化マンガン鉱や水マンガン鉱脈を沼館型、また既存のマンガン鉱床が熱水変質作用を受けて二酸化マンガン鉱床に変質した鉱床を五百井型と河津型に分類した。この分類に従えば、秩父鉱山大黒マンガン鉱床は稲倉石、山都、および沼館の3型が組合った鉱床型式であるといえる。他方において、五百井型鉱床にはギラ鉱、軟マンガン鉱、および硬マンガン鉱²⁵⁾を産出し、この点は本鉱床に類似する。

6. 総 括

埼玉秩父鉱山大黒マンガン鉱床はアンケライト、菱マンガン鉱、および二酸化マンガン鉱で構成され、鉱床の大部分は二酸化マンガン鉱からなっている。二酸化マンガン鉱には1, 2の未研究鉱物もあるが、現在までに横須賀石、轟石類似の鉱物、および非晶質二酸化マンガン鉱が明らかにされ、この中でも非晶質二酸化マンガン鉱がマンガン鉱床の主体を占めている。

(1) 横須賀石は極めて典型的な諸性質を有し、化学分析値から導いた化学式は



である。

(2) 轟石類似の鉱物はX線廻折線が轟石やリシオフォル鉱より遙に大きく、人工の $(\text{Na}, \text{Mn}) \text{Mn}_3\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ に良く一致する。この鉱物に対して、本文では「轟石類似の鉱物」と仮称したが、なお研究を要する鉱物である。

(3) 非晶質二酸化マンガン鉱は化学組成が殆ど MnO_2 に近く、X線的に非晶質であつて示差熱分析曲線には何らのピークを現さないが、200～800°Cの間で約10%の減量を示す。

(4) 大黒マンガン鉱床の二酸化マンガン鉱は産状、構造、共生関係などから考察して、大部分が初生的な熱水溶液から生成したと考えるのが妥当である。

24) Trengove, S. A. : Econ. Geol. 31 (1936), 29.

25) 吉村豊文はこれらの鉱物に対して厳密な鉱物学的意味をもたせていない。

本研究には日室鉱業株式会社秩父鉱業所 湯本 仁所長，木村敏行副所長，今村直順採鉱課長から絶えざる激励と援助を受けた。鉱床の調査，成因の考察などについては同鉱業所探査係前野起国，金田光弘，大塚正則の諸氏の助言と討論をえた。ここに明記して諸氏に厚く御礼申上げる。また，本研究に終始御指導と御鞭撻を賜った選鉱製錬研究所南部松夫教授，化学分析の労をとられた谷田勝俊博士，実験に協力された鹿野新平学上，北村 一強技官に対して深甚なる感謝の意を表する。